

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-312317

(43)Date of publication of application : 20.12.1988

(51)Int.Cl.

C08G 59/66

C08G 59/18

C08K 3/20

C08L 63/00

(21)Application number : 62-148346

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 15.06.1987

(72)Inventor : NAGAI SHINICHI
YAMASHITA YUKICHI

(54) EPOXY POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled cold-setting polymer composition having excellent flame-retardancy, by using an epoxy polymer and a hardener composed of a polythiol compound adsorbed in alumina having fine pores, as essential components.

CONSTITUTION: The objective composition contains, as essential components, (A) an epoxy polymer having ≥ 1 epoxy group in one molecule on an average and (B) a hardener produced by adsorbing a polythiol compound having ≥ 2 thiol groups in one molecule [e.g. pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)] in an alumina having fine pores. Usually, various kinds of amine or phosphine compound are used as a cure accelerator. The accelerator may be also adsorbed to the alumina.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-312317

⑤ Int.Cl.⁴

C 08 G 59/66
59/18
C 08 K 3/20
C 08 L 63/00

識別記号

N J K
N K V
C A M

庁内整理番号

6609-4J
6609-4J

③ 公開 昭和63年(1988)12月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-148346

⑰ 出 願 昭62(1987)6月15日

⑱ 発 明 者 永 井 真 一 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

⑲ 発 明 者 山 下 勇 吉 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

㉑ 代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 1分子内に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、及び

(b) 1分子内に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物を、細孔を有するアルミナに吸着させた硬化剤

を必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、エポキシ樹脂組成物、詳しくは、難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

エポキシ樹脂は、種々の産業分野において汎用されており、例えば、塗料、接着剤、或いは注型品等として利用されている。そして、これらのエポキシ樹脂の硬化物は、通常、エポキシ樹脂と硬化剤の2液を混合し、加熱硬化又は常温硬化により得られて

いる。また難燃性を要求される場合には、添加型難燃剤の併用、臭素系エポキシ樹脂の使用、フィラーの使用などが行われているが、未だ常温硬化型のもので、満足する難燃性エポキシ樹脂組成物は、得られていない。

従って、本発明の目的は、常温硬化型で、優れた難燃性を有するエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、種々検討した結果、硬化剤として特殊な硬化剤を用いることにより、上記目的を達成し得るエポキシ樹脂硬化物が得られることを知見した。

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、

(a) 1分子内に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、及び

(b) 1分子内に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物を、細孔を有するアルミナに吸着させた硬化剤

を必須成分とするエポキシ樹脂組成物を提供する

ものである。

以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について詳述する。

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用される硬化剤を構成するアルミナとしては、ポリチオール化合物を吸着できるものであれば特に制限されないが、好ましくは、見かけ比重0.3～1.5、細孔容積0.1～0.9(cc/g)、比表面積200～400(m²/g)、粒径20～1000(μ)のアルミナを用いるのが良く、上記範囲外のものであると、吸着できるポリチオール化合物の量が少なくなり、難燃性の点で好ましくなく、又アルミナそのものを作ることが困難でありコスト的にも好ましくない。

また、上記アルミナに吸着させるポリチオール化合物としては、1分子内に2個以上のチオール基を有する化合物であれば特に制限されるものではないが、例えば2個以上の水酸基を有するポリオールとメルカプトカルボン酸を反応させることにより得られるポリエステルポリチオール、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオ

3

本発明で用いられる硬化剤を得るには、上記アルミナへ上記ポリチオール化合物を吸着させれば良く、この吸着は、単に両者を均一に混合することにより行うことが出来、その吸着条件は特に制限されない。

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用できるエポキシ樹脂としては、1分子内に平均1個以上のエポキシ基を有する化合物であれば特に制限はなく、例えば特願昭60-68651号において成分(1)として示されている如きエポキシ樹脂等を任意に使用することができ、又、いわゆるエポキシ樹脂希釈剤を含んでもよいことはもちろんである。

尚、本発明に用いられる上記アルミナは、アルミナ単体の他、酸化珪素、酸化ナトリウム、酸化第二鉄などを不純物として含有してもよいことはもちろんである。

また、ポリチオール化合物を常温硬化型硬化剤として使用する場、各種のアミン、ホスフィン化合物を硬化促進剤として使用することが一般的に知られており、本発明においてもポリチオール化合物と同時にこれら公知の硬化促進剤を添加することは何

ネット)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ジエチレングリコールビス(4-メルカプトブチレート)などがあげられ、又、2個以上のハロゲンを有するポリハライドと、水硫化ソーダなどとの反応で得られるポリチオール化合物も使用することができ、グリセリン又はグリセリンのプロピレンオキサイド付加物とエビハロヒドリンの反応より得られるトリハライドと、水硫化ソーダとの反応により得られるトリチオールなどもあげられる。

上記アルミナに対する上記ポリチオール化合物の使用量(吸着量)は、ポリチオール化合物を吸着させたアルミナ全体(アルミナ+ポリチオール化合物)に対して、10～80%(重量、以下同じ)、好ましくは20～60%となるようにするのが好ましい。ポリチオール化合物の量が上記範囲より多いと、吸着しきれないポリチオール化合物ができるため、かえって難燃性が悪くなる傾向にあり、上記範囲より少ないと、硬化剤としての効果が少なく、好ましくない。

4

ら差し支えなく、好ましくはこれら硬化促進剤もアルミナに吸着させると良い。ここで、硬化促進剤として使用できるアミン化合物としては、第一、第二、第三アミンの何れでもよいが、好ましくは第三アミンがよく、例えば、ベンジルメチルアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、ポリエチレンポリアミン等が挙げられる。また、硬化促進剤として使用できるホスフィン化合物としては、脂肪族ホスフィンでも芳香族ホスフィンでもよく、例えば、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。更に、これらの硬化促進剤の他、オクチル酸錫、ステアリン酸錫等の脂肪酸金属塩も硬化促進剤として使用することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、所望により、本発明の目的の範囲内で他の公知の難燃剤、フィラー等を添加できる。

本発明のエポキシ樹脂組成物の大きな特徴である極めて優れた難燃性は、本発明で用いる硬化剤に起因しているものであり、このことは、次のように説

明できると考えられる。

即ち、難燃化の目的で一般に行われている無機フィラー等の添加は、単純に可燃性である有機物の濃度を下げているだけなのに比べ、本発明で用いる硬化剤においては、多数の細孔を有するアルミナに可燃成分であるポリチオールを吸着させているため、炎が近づいても容易に着火することがなく、又、着火しても燃焼の継続がいちじるしく困難なことによる。又、細孔内には燃焼に必要な酸素の供給がいちじるしく困難なことも理由の一つであると考えられる。

〔実施例〕

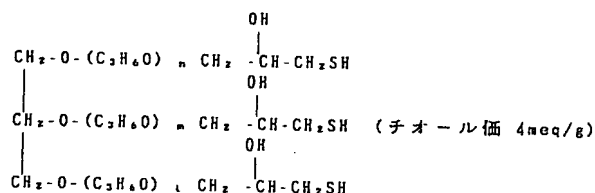
以下に本発明の実施例を比較例と共にあげ、本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1 ～ 3

下記表 - 1 に示した通りの割合で、アルミナにポリチオール化合物及びアミン触媒を吸着させたものと、エポキシ樹脂とをそれぞれ混合し、2 mm 厚さの板状にしたものそれぞれの物性を測定した。それらの結果を下記表 - 1 に示す。

7

・ポリチオール B



・アミン A

トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール

・アミン B

ベンジルジメチルアミン

比較例 1 及び 2

下記表 - 1 に示した通りの割合で、エポキシ樹脂と硬化剤成分とをそれぞれ混合し、2 mm 厚さの板状にしたものそれぞれの物性を測定した。それらの結果を下記表 - 1 に示す。

使用した原材料の内容は次の通りである。

・アデカレジ EP-4100

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (エポキシ当量 190)

・アデカレジ EP-4080

水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (エポキシ当量 245)

・アルミナ

	アルミナ A	アルミナ B
細孔容積 (cc/g)	0.8	0.4
見かけ比重	0.5	0.4
比表面積 (m ² /g)	300	220
粒 径 (μ)	50	70

・ポリチオール A

ペンタエリスリトール-テトラキス (3-メルカプトプロピオネート)

8

表 - 1

	実施例 - 1	実施例 - 2	実施例 - 3	比較例 - 1	比較例 - 2
〔エポキシ樹脂〕 (重量部)					
アデカレジジンEP-4100	210		160	100	
アデカレジジンEP-4080		168			100
〔硬化剤成分〕 (重量部)					
アルミナA	100	100			
アルミナB			100		
ポリチオールA	100		30	60	
ポリチオールB		60			100
アミンA	10		3	10	
アミンB		8			
酸化ケイ素					50
〔硬化物の物性〕					
硬さ (ショアD)	69	63	75	70	74
体積固有抵抗 (Ωcm)	2.1×10^{14}	8.6×10^{15}	6.3×10^{16}	1.2×10^{15}	3.6×10^{14}
難燃性*	◎	◎	◎	×	△

* 1 評価： ◎・・・良好、 △・・・可、 ×・・・不可

10

〔発明の効果〕

本発明のエポキシ樹脂組成物は、常温硬化型で、優れた難燃性を有するものである。

特許出願人

旭電化工業株式会社

代理人 弁理士

羽 鳥 修

